

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号  
特開2001-223024  
(P2001-223024A)

(43)公開日 平成13年8月17日(2001.8.17)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>  
H 0 1 M 10/40

識別記号

F I  
H 0 1 M 10/40

テーマコード(参考)  
A

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 7 頁)

(21)出願番号 特願2001-10953(P2001-10953)

(22)出願日 平成13年1月19日(2001.1.19)

(31)優先権主張番号 2 0 0 0 - 2 9 4 7

(32)優先日 平成12年1月21日(2000.1.21)

(33)優先権主張国 韓国 (K R)

(31)優先権主張番号 2 0 0 0 - 8 1 2 5 3

(32)優先日 平成12年12月23日(2000.12.23)

(33)優先権主張国 韓国 (K R)

(71)出願人 590002817

三星エスディアイ株式会社  
大韓民国京畿道水原市八達区▲しん▼洞  
575番地

(71)出願人 591092914

第一毛織株式会社  
大韓民国慶尚北道龜尾市工團洞290番地

(72)発明者 金 鎮 誠

大韓民国ソウル市中浪区面牧2洞140-3

(74)代理人 100107308

弁理士 北村 修一郎

最終頁に続く

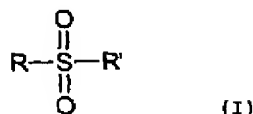
(54)【発明の名称】 リチウム二次電池用電解液

(57)【要約】

【課題】 初期充電の時、カーボネート系有機溶媒の分解による電池内部のガスの発生を抑制することができリチウム二次電池用電解液を提供する。

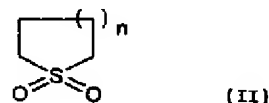
【解決手段】 非水性有機溶媒、及び、下記一般式 (I) ~ (III) に示される化合物からなる群より選択される少なくとも1種以上のスルホン系有機化合物を含むリチウム二次電池用電解液。

【化16】



(式中、R及びR'は、第1~3級アルキル基、アルケニル基、アリール基または置換された第1~3級アルキル基、アルケニル基またはアリール基であって、R及びR'は互いに同一であるか異なる)

【化17】



(式中、nは0~3である)

【化18】

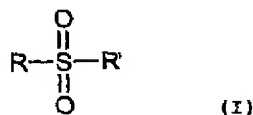


## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 非水性有機溶媒、及び、下記一般式

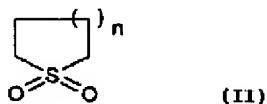
(I)～(III)に示される化合物からなる群より選択される少なくとも1種以上のスルホン系有機化合物を含むリチウム二次電池用電解液。

【化1】



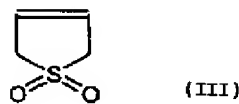
(式中、R及びR'は、第1～3級アルキル基、アルケニル基、アリール基または置換された第1～3級アルキル基、アルケニル基またはアリール基であって、R及びR'は互いに同一であるか異なる)

【化2】



(式中、nは0～3である)

【化3】



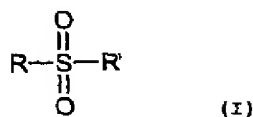
【請求項2】 前記R及びR'がハロゲン基に置換された第1～3級アルキル基、アルケニル基またはアリール基である、請求項1に記載のリチウム二次電池用電解液。

【請求項3】 前記スルホン系有機化合物がメチルスルホン、ビニルスルホン、フェニルスルホン、4-フルオロフェニルスルホン、ベンジルスルホン、テトラメチレンスルホン及びブタジエンスルホンからなる群より選択される、請求項1に記載のリチウム二次電池用電解液。

【請求項4】 前記スルホン系有機化合物が電解液に対して0.1～10重量%の量で添加される、請求項1～3の何れか1項に記載のリチウム二次電池用電解液。

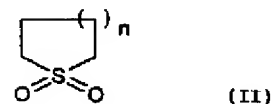
【請求項5】 正極活物質としてリチウム-遷移金属酸化物からなる正極、及び、負極活物質として炭素、炭素複合体、リチウム金属、またはリチウム合金からなる正極、及び、非水性有機溶媒と、下記一般式(I)～(III)に示される化合物からなる群より選択される少なくとも1種以上のスルホン系有機化合物とを含むリチウム二次電池用電解液を含むリチウム二次電池。

【化4】



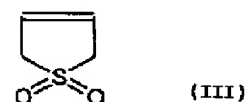
(式中、R及びR'は、第1～3級アルキル基、アルケニル基、アリール基または置換された第1～3級アルキル基、アルケニル基またはアリール基であって、R及びR'は互いに同一であるか異なる)

【化5】



(式中、nは0～3である)

【化6】



## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はリチウム二次電池用電解液及びこれを含むリチウム二次電池に関し、より詳しくは常温充電時及び充電後の高温保存時、電池の厚さが膨脹するのを防止することができるリチウム二次電池用電解液及びこれを含むリチウム二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】最近先端電子産業の発達で電磁装備の少量化及び軽量化が可能になることによって携帯用電子機器の使用が増大している。このような携帯用電子機器の電源として高いエネルギー密度を有する電池の必要性が増大し、リチウム二次電池の研究が活発に進行している。リチウム二次電池の正極活物質としてはリチウム-遷移金属酸化物が用いられており、負極活物質としてはリチウム金属、リチウム合金、炭素(結晶質または非晶質)または炭素複合体が用いられている。

【0003】リチウム二次電池の平均放電電圧は3.6～3.7V程度で、他のアルカリ電池、ニッケル水素電池(Ni-MH電池)、Ni-Cd電池等に比べて高い電力を得ることができる。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかし、このような高い駆動電圧を出すためには充放電電圧領域である0～4.2Vで電気化学的に安定した電解液組成物が要求される。このような理由でエチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネートなどの非水性カーボネート系溶媒の混合物を電解液として使用している。しかし、このような組成を有する電解液はNi-MH電池またはNi-Cd電池に用いられる水系(aqueous)電解液に比べてイオン伝導度が顕著に低くて高率充放電の時に電池特性が低下する問題点がある。

【0005】リチウム二次電池の初期充電の時、正極であるリチウム-遷移金属酸化物から出たリチウムイオンが負極である炭素電極に移動して炭素にインターカレー

ションされる。この時リチウムは、反応性が強いので炭素電極と反応して $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{LiOH}$ などを生成させて負極の表面に被膜を形成する。

【0006】このような被膜を固体電解質 (Solid Electrolyte Interface; SEI) フィルムという。充電初期に形成されたSEIフィルムは充放電中にリチウムイオンと炭素負極または他の物質との反応を防ぐ。

【0007】また、イオントunnel (Ion Tunnel) の役割を遂行してリチウムイオンだけを通過させる。このイオントunnelは、リチウムイオンを溶媒和 (solvation) させて共に移動する分子量の大きい電解液の有機溶媒が炭素負極に共にコインターカレーションして炭素負極の構造を崩壊させることを防止する役割を果たす。SEIフィルムを形成した後、リチウムイオンは再び炭素負極や他の物質と副反応をしなくなつてリチウムイオンの量が可逆的に維持される。

【0008】つまり、負極の炭素は充電初期に電解液と反応して負極表面にSEIフィルムのようなパッシベーション層 (passivation layer) を形成して、電解液がそれ以上分解されず安定した充放電を維持することができるようにする (J. Power Sources, 51 (1994), 79-104)。このような理由でリチウム二次電池は、初期の充電反応の後、それ以上の非可逆的なパッシベーション層の形成反応を示さずに安定したサイクルライフを維持することができる。

【0009】しかし、薄形の角形電池ではSEIフィルム形成反応中にカーボネート系有機溶媒の分解によって電池内部にガスが発生する問題点がある (J. Power Sources, 72 (1998), 66-70)。このようなガスとしては非水性有機溶媒と負極活物質の種類によって $\text{H}_2$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{CH}_4$ 、 $\text{CH}_2$ 、 $\text{C}_2\text{H}_6$ 、 $\text{C}_3\text{H}_8$ 、 $\text{C}_3\text{H}_6$ などになり得る。電池内部のガス発生によって充電時の電池の厚さが膨脹し、充電後の高温保存時に時間が経過することによって増加された電気化学的エネルギーと熱にエネルギーによってパッシベーション層が徐々に崩壊して露出した負極表面と周囲の電解液が反応する副反応が持続的に起こる。また継続的なガスの発生によって電池内部の圧力が上昇する。

【0010】このような内圧の増加は、角形電池とリチウムポリマー電池 (PLI) が特定の方向に膨らむ等、電池の特定面の中心部が変形する現象を誘発する。これによって電池の電極群内の極板間の密着性が局所的な差異点が発生して電池の性能と安全性が低下し、リチウム二次電池のセット装着自体を難しくする問題点がある。

【0011】前記問題点を解決するための方法として、一定水準以上の内圧上昇時の内部電解液を噴出させるためのバント、または電流遮断機 (current breaker) を装着して非水性電解液を含む二次電池の

安全性を改善する方法がある。しかし、この方法は内圧上昇によって誤作動の危険まで招く問題点がある。

【0012】また、内圧上昇を抑制するために電解液に添加剤を注入してSEI形成の反応を変化させる方法が知られている。その例として、日本特許公開第97-73918A号には1%以下のジフェニルピクリルヒドラジル (diphenylpicrylhydrazyl) 化合物を添加することによって電池の高温保存性を向上させる方法が開示されており、日本特許公開第96-321312A号には1~20%のN-ブチルアミン類の化合物を電解液に使用することによって寿命性能及び長期保存性を向上させる方法が開示されており、日本特許公開第96-64238A号には $3 \times 10^{-4} \sim 3 \times 10^{-3}$ モルのカルシウム塩を添加して電池の保存性を向上させる方法が開示されている。また、日本特許公開第94-333596A号にはアゾ化合物を添加して電解液と負極との反応を抑制させることによって電池の保存性を向上させる方法が開示されている。

【0013】このように電池の保存性と安定性を改善するために少量の有機物または無機物を添加することによってSEIフィルムのような負極表面に適切な被膜形成を誘導する方法を使用している。しかし、添加される化合物は固有の電気化学的特性によって初期充放電の時の負極であるカーボンと相互作用して分解されたり不安定な被膜を形成し、その結果、電子内のイオン移動性が低下して電池内部に気体を発生させ、内圧を上昇させることによってむしろ電池の保存性と安定性、寿命性能及び容量を悪化させる問題点があった。

【0014】本発明の目的は、初期充電の時、カーボネート系有機溶媒の分解による電池内部のガスの発生を抑制することができるリチウム二次電池用電解液を提供することにある。

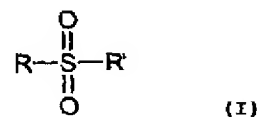
【0015】本発明の他の目的は、常温充電時及び充電後の高温保存時に電池の厚さの変化が殆どないリチウム二次電池を提供することにある。

【0016】

【課題を解決するための手段】この目的を達成するための本発明のリチウム二次電池用電解液の特徴構成は、請求項1に記載してあるように、非水性有機溶媒、及び、下記一般式 (I) ~ (III) に示される化合物からなる群より選択される少なくとも1種以上のスルホン系有機化合物を含む点にある。

【0017】

【化7】

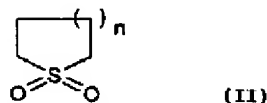


(式中、R及びR'は、第1~3級アルキル基、アルケニル基、アリール基または置換された第1~3級アルキ

ル基、アルケニル基またはアリール基であって、R及びR'は互いに同一であるか異なる)

【0018】

【化8】



(式中、nは0～3である)

【0019】

【化9】

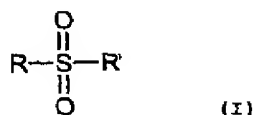


【0020】上記特徴構成において、請求項2に記載してあるように、前記R及びR'がハロゲン基に置換された第1～3級アルキル基、アルケニル基またはアリール基であることが好ましく、請求項3に記載してあるように、前記スルホン系有機化合物がメチルスルホン、ビニルスルホン、フェニルスルホン、4-フルオロフェニルスルホン、ベンジルスルホン、テトラメチレンスルホン及びブタジエンスルホンからなる群より選択されることが好ましく、請求項4に記載してあるように、前記スルホン系有機化合物が電解液に対して0.1～10重量%の量で添加されることが好ましい。

【0021】又、この目的を達成するための本発明のリチウム二次電池の特徴構成は、請求項5に記載してあるように、正極活物質としてリチウム-遷移金属酸化物からなる正極、及び、負極活物質として炭素、炭素複合体、リチウム金属、またはリチウム合金からなる正極、及び、非水性有機溶媒と、下記一般式(I)～(III)に示される化合物からなる群より選択される少なくとも1種以上のスルホン系有機化合物とを含むリチウム二次電池用電解液とを含む点にある。

【0022】

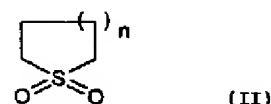
【化10】



(式中、R及びR'は、第1～3級アルキル基、アルケニル基、アリール基または置換された第1～3級アルキル基、アルケニル基またはアリール基であって、R及びR'は互いに同一であるか異なる)

【0023】

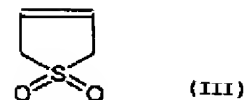
【化11】



(式中、nは0～3である)

【0024】

【化12】



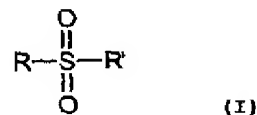
【0025】

【発明の実施の形態】以下、本発明をさらに詳細に説明する。

【0026】本発明の電解液は非水性カーボネート系有機溶媒にスルホン系有機化合物を添加して製造される。本発明では下記的一般式(I)、(II)または(III)で示されるスルホン系有機化合物またはこれらの混合物を用いることができる。

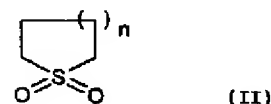
【0027】

【化13】



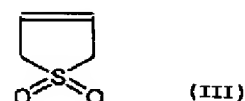
【0028】

【化14】



【0029】

【化15】



【0030】前記一般式(I)中、R及びR'は第1～3級アルキル基、アルケニル基、アリール基または置換された第1～3級アルキル基、アルケニル基またはアリール基であり、R及びR'は互いに同一であるか異なることが有る。前記一般式(II)中、nは0～3である。前記R及びR'はC<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>のアルキル基、C<sub>2</sub>～C<sub>4</sub>のアルケニル基またはC<sub>6</sub>～C<sub>14</sub>のアリール基であるのが好ましく、置換基としてはフルオロ、クロロ、ブロモ及びヨードからなる群より選択されるハロゲン基が好ましい。本発明に好ましく用いることができるスルホン系有機化合物の具体的な例としてはメチルスルホン、ビニルスルホン、フェニルスルホン、4-フルオロフェニルスルホン、ベンジルスルホン、テトラメチレンスルホ

ン、ブタジエンスルホンなどがある。

【0031】スルホン系有機化合物は電解液に対して0.1～10重量%、好ましくは0.1～5重量%の量で添加される。前記スルホン系有機化合物の使用量が0.1重量%未満である場合には、電池内部でのガス発生抑制の効果を期待し難く、10重量%を超過する場合には、電池の初期充放電効率と寿命性能が使用量の増加によって減少する問題点が発生する。

【0032】前記スルホン系有機化合物は、初期充電の時にカーボネート系有機溶媒より先に分解されてリチウムイオンと反応してSEIフィルムを形成することによってカーボネート系有機溶媒の分解を抑制する。従って初期充電時、カーボネート系有機溶媒の分解によるガスの発生を抑制することができるので、常温充電時または充電後の高温保存時に角形電池やリチウムポリマー電池の厚さが膨脹することを防止することができる。

【0033】本発明に用いることができる非水性有機溶媒としては環形(cyclic)または鎖型(chain)カーボネートのような有機溶媒を用いることができ、二つ以上を混合して使用することもできる。これらの具体的な例としてはエチレンカーボネート(EC)、ジメチルカーボネート(DMC)、ジエチルカーボネート(DEC)、メチルエチルカーボネート(MEC)などがある。

【0034】前記電解液にはリチウムヘキサフルオロフォスフェート(LiPF<sub>6</sub>)、リチウムテトラフルオロホウ酸塩(LiBF<sub>4</sub>)、過塩素酸リチウム(LiClO<sub>4</sub>)、リチウムトリフルオロメタンスルホン酸塩(CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>Li)、及びリチウムヘキサフルオロアセート(LiAsF<sub>6</sub>)のうちの一つまたは二つ以上の混合物が支持(supporting)電解塩として添加される。これらは電池内でリチウムイオンの供給源として作用して基本的なリチウム二次電池の作動を可能にする。

【0035】本発明のリチウム二次電池の電解液は通常-20～60℃の温度範囲で安定し、4Vの電圧でも安定した特性を維持する。従って、本発明の電解液はリチウムイオン電池、リチウムポリマー電池など全てのリチウム二次電池に好適に使用される。

【0036】本発明においてリチウム二次電池の正極材料としては、LiCoO<sub>2</sub>、LiNiO<sub>2</sub>、LiMnO<sub>2</sub>、LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、またはLiNi<sub>1-x-y</sub>Co<sub>x</sub>M<sub>y</sub>O<sub>2</sub> (0≤x≤1、0≤y≤1、0≤x+y≤1、MはAl、Sr、Mg、Laなどの金属)のようなリチウム遷移金属酸化物を使用し、負極材料としては結晶質または非晶質の炭素、炭素複合体、リチウム金属、またはリチウム合金を使用することが好ましい。

【0037】前記活物質を適当な厚さと長さで薄板の集電体に塗布したり、または活物質自体をフィルム形状で塗布して絶縁体であるセパレータと共に巻いたり積層して電極群を作った後、缶またはこれと類似した容器に入れた後、前記スルホン系有機化合物が添加された非水系電解液を注入してリチウム二次電池を製造する。前記セパレータとしてはポリエチレン、ポリプロピレンなどの樹脂フィルムを用いることができる。

【0038】次に、本発明の理解のために好ましい実施例を提示する。しかし、下記の実施例は本発明をより容易に理解するために提供されるものであり、本発明が下記の実施例に限られるわけではない。

【0039】

【実施例】実施例1～10

エチレンカーボネート/ジメチルカーボネート(EC/DMC)が1/1に混合された非水性有機溶媒に1MのLiPF<sub>6</sub>を添加し、下記の表1に記載されたようにスルホン系有機化合物を添加して実施例1～10の電解液を製造した。

【0040】

【表1】

	スルホン系有機化合物	添加量(重量%)
実施例1	メチルスルホン	2
実施例2	ビニールスルホン	2
実施例3	フェニルスルホン	2
実施例4	4-フルオロフェニルスルホン	2
実施例5	ブタジエンスルホン	2
実施例6	テトラメチレンスルホン	2
実施例7	ビニールスルホン	1
実施例8	ビニールスルホン	5
実施例9	フェニルスルホン	1
実施例10	4-フルオロフェニルスルホン	1

【0041】比較例1

エチレンカーボネート/ジメチルカーボネート(EC/DMC)が1/1で混合された非水性有機溶媒に1MのLiPF<sub>6</sub>を添加し、スルホン系有機化合物を添加しなかった。

【0042】分解電圧測定

前記実施例1～6及び比較例1の電解液に対してサイクル電圧測定(cyclic voltametry)によって分解電圧を測定して下記の表2に記載した。

【0043】

【表2】

	分解電圧(V)
実施例1	0.6
実施例2	1.3
実施例3	1.1
実施例4	1.06
実施例5	0.6
実施例6	0.8
比較例1	0.5

【0044】サイクル電圧測定の場合は次の通りである。

作業電極:MCF、基準電極:Li-金属、相手電極:Li-金属

電圧範囲:3V~0V、Scan Rate:0.1mV/s

【0045】スルホン系有機化合物が添加された実施例1~6の電解液が前記化合物が添加されない比較例1の電解液に比べて分解電圧が高くて初期充電の時、先に分解されて前記分解電圧でSEIフィルムの形成反応が起こる。

【0046】リチウム二次電池の製造

正極活物質として $\text{LiCoO}_2$ 、バインダーとしてフッ化ビニリデン樹脂(PVDF)及び導電剤としてアセチレンブラックを92:4:4の重量比で混合した後、N-メチル-2-ピロリドンに分散させて正極スラリーを製造した。このスラリーを厚さ20 $\mu\text{m}$ のアルミニウムホイルにコーティングした後に乾燥、圧延して正極を製造した。負極活物質で結晶性人造黒鉛とバインダーとしてPVDFを92:8の重量比で混合した後、N-メチル-2-ピロリドンに分散させて負極スラリーを製造した。このスラリーを厚さ15 $\mu\text{m}$ の銅ホイルにコーティングした後に乾燥、圧延して負極を製造した。前記製造された電極を厚さ25 $\mu\text{m}$ のポリエチレン材質のセパレータを使用して巻取り、圧縮して30mm×48mm×6mmである角形缶に入れた後、前記実施例1~10と比較例1の電解液を注入して電池を製造した。

【0047】充電後の電池の厚さの変化

	4時間	24時間	48時間	72時間	96時間
実施例1	17.2%	20.9%	23.3%	27.3%	31.4%
実施例2	7.9%	12.6%	16.7%	21.1%	25.5%
実施例3	17.8%	25.3%	27.6%	29.7%	31.9%
実施例4	7.8%	15.3%	21.6%	23.7%	25.9%
実施例5	17.6%	22.8%	27.2%	30.2%	33.1%
実施例6	17.4%	20.7%	22.1%	26.3%	30.5%
実施例9	17.6%	22.8%	27.2%	30.2%	33.1%
実施例10	8.9%	20.6%	23.2%	25.1%	28.5%
比較例1	22.9%	28.1%	30.9%	33.2%	35.5%

【0051】電池寿命性能の測定

前記実施例2、7、8及び比較例1の電解液を用いて製造されたリチウム二次電池に対してCC-CV(定電流-定電圧)の条件下で1C、4.2Vの充電電圧で充電し、CC条件で1C、2.75Vまで放電してサイクル寿命の特性を測定した。その結果を図1に示した。図1

前記実施例1~10及び比較例1の電解液を注入して製造されたリチウム二次電池に対して定電流-定電圧(CC-CV)条件下で160mAの電流、4.2Vの充電電圧で充電した後、1時間放置して160mAの電流で2.5Vまで放電して1時間放置した。この過程を3回反復した後、600mAの電流で2時間30分間4.2Vの充電電圧で充電した。初期電池の組立後に電池の厚さに対する充電後の厚さの増加率を下記の表3に記載した。

【0048】

【表3】

	充電後の電池の厚さの変化(%)
実施例1	6.9
実施例2	3.4
実施例3	5.3
実施例4	3.6
実施例5	6.4
実施例6	7.4
実施例7	4.5
実施例8	3.4
実施例9	6.1
実施例10	4.5
比較例1	7.9

【0049】充電した後、高温保存時の電池の厚さの変化

前記実施例1~6、9、10及び比較例1の電解液を注入して製造されたリチウム二次電池に対して85℃の高温チャンバで4日間放置して24時間ごとにその厚さを測定し、初期電池組立の後に電池の厚さに対する充電後の厚さの変化を下記の表4に記載した。実施例1~5の電解液が注入されたリチウム二次電池が比較例1に比べて厚さの膨脹がはるかに減少したことを確認することができる。

【0050】

【表4】

に示したように、比較例1の電解液を使用した電池は充放電サイクルが進む間にその容量が顕著に減少した反面、実施例2、6、7の電解液を使用した電池は容量の減少が少なかったことがわかる。したがって、実施例2、6、7の電解液を使用した電池が比較例1の電解液を使用した電池より優れた寿命の特性を示すことがわか

る。

【0052】本発明の電解液に添加されたスルホン系有機化合物は、初期充電時にカーボネート系有機溶媒より先に分解されてSEIフィルムを形成することによってカーボネート系有機溶媒が分解されることを抑制する。したがって、本発明の電解液が適用されたりチウム二次電池は初期充電の時にカーボネート系有機溶媒の分解によるガスの発生を抑制して電池の内圧を減少させ、常温充電の時及び充電の後に高温保存時の電池の厚さが膨脹

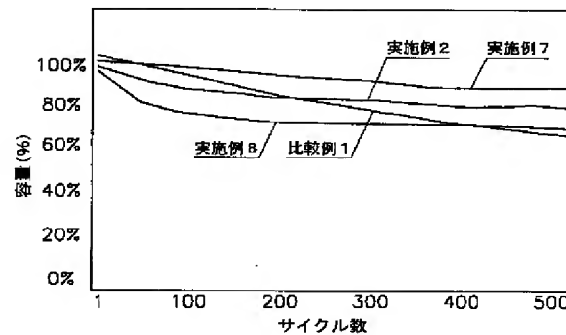
することを防止する。

【0053】本発明の単純な変形乃至変更はこの分野の通常の知識を有する者によって容易に実施でき、このような変形や変更は全て本発明の領域に含まれると見ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例及び比較例によって製造された電解液を含むリチウム二次電池の寿命特性を示したグラフ

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 李 宗 郁  
大韓民国忠清南道天安市雙龍洞（無番地）  
ライフタウンアパートメント102棟1107  
号  
(72)発明者 金 ▲くわん▼ 植  
大韓民国忠清南道天安市星井洞（無番地）  
活林1次アパートメント1503号

(72)発明者 金 榮 圭  
大韓民国大田市儒城區田民洞（無番地）  
世宗アパートメント109棟1006号  
(72)発明者 金 帝 胤  
大韓民国大田市儒城區田民洞（無番地）  
青邱アパートメント103棟1504号  
(72)発明者 金 鍾 涉  
大韓民国大田市儒城區田民洞（無番地）  
世宗アパートメント109棟1208号